

SWELLING MICA INTERCALATION COMPOUND AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE COMPOUND

Publication number: JP10310420

Publication date: 1998-11-24

Inventor: SUZUKI NORIYUKI

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C01B33/44; C08K7/00; C08K9/06; C09K3/00;
C09K3/00; C01B33/00; C08K7/00; C08K9/00;
C09K3/00; C09K3/00; (IPC1-7): C01B33/44; C08K7/00;
C08K9/06; C09K3/00

- european:

Application number: JP19970113813 19970501

Priority number(s): JP19970113813 19970501

Report a data error here

Abstract of JP10310420

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart a desired rheological characteristic to an aq. solvent forming a matrix even by the addition in a small amt. by interposing a dispersion stabilizer between the layers of swelling mica having a specified thickness. **SOLUTION:** A swelling mica having 0.1-6.0 mm diameter and ≤ 500 \AA average thickness is swollen by ≤ 30 wt.% in ≥ 1 kind of dispersion medium selected from water, a polar solvent compatible with water in an optional ratio and a mixture of the water and the polar solvent to obtain a dispersion. A soln. of ≥ 1 kind of dispersion stabilizer selected from a compd. having a polysiloxane chain as the principal chain and a compd. with a polyether chain as the principal chain is added to the dispersion and sufficiently mixed, then the dispersion medium is removed, and a swelling mica intercalation compd. with 0.1-60 pts.wt., preferably 0.2-50 pts.wt. or more preferably 0.3-40 pts.wt., of the dispersion stabilizer soluble in aq. solvent interposed between the layers of 100 pts.wt. of the swelling mica is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-310420

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 1 B 33/44		C 0 1 B 33/44	
C 0 8 K 7/00		C 0 8 K 7/00	
9/06		9/06	
C 0 9 K 3/00	1 0 3	C 0 9 K 3/00	1 0 3 Z
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 14 頁)			
(21)出願番号	特願平9-113813	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成9年(1997)5月1日	(72)発明者	鈴木 紀之 大阪府摂津市三島2-13-13
		(74)代理人	弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54)【発明の名称】 膨潤性雲母層間化合物およびそれを含む熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 少量の添加によっても各種水系溶媒に所望のレオロジー特性を与えうる膨潤性雲母層間化合物 (C) を提供すること。また、機械特性、耐熱性、成形品外観などがすぐれた成形品を与える熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 平均層厚が500 Å以下の膨潤性雲母 (A) および分散安定化剤 (B) を含有し、分散安定化剤 (B) が膨潤性雲母 (A) の層間に挟まれて存在しており、かつ、分散安定化剤 (B) が水系溶媒に可溶であることを特徴とする膨潤性雲母層間化合物 (C) にする。また、該膨潤性雲母層間化合物 (C) および熱可塑性樹脂 (D) からなる熱可塑性樹脂組成物 (E) にする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均層厚が500Å以下の膨潤性雲母（A）および分散安定化剤（B）を含有し、分散安定化剤（B）が膨潤性雲母（A）の層間に挟まれて存在しており、かつ、分散安定化剤（B）が水系溶媒に可溶であることを特徴とする膨潤性雲母層間化合物（C）。

【請求項2】 分散安定化剤（B）が、ポリシロキサン鎖を主鎖とする化合物およびポリエーテル鎖を主鎖とする化合物よりなる群から選ばれた1種以上である請求項1記載の膨潤性雲母層間化合物。

【請求項3】 底面間隔が初期値の1.5倍以上である請求項1または2記載の膨潤性雲母層間化合物。

【請求項4】 請求項1、2または3記載の膨潤性雲母層間化合物および熱可塑性樹脂（D）からなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 膨潤性雲母層間化合物に由来する無機灰分率が0.1～60重量%である請求項4記載の組成物。

【請求項6】 分散状態にある膨潤性雲母層間化合物の平均層厚が500Å以下である請求項4または5記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、膨潤性雲母層間化合物および該膨潤性雲母層間化合物を含有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】層間に特定の溶媒分子を取り込んで膨潤する性質を有する膨潤性雲母は、マトリックスとなる種々の化合物に分散してレオロジー特性を調整または改良する性質を有するため、たとえば、塗料、印刷インキ、化粧品などの流体状ファインケミカル製品の粘度調整剤として利用されている。また、層状ケイ酸塩は、ゴム、プラスチックなどの高分子材料の剛性、機械特性および耐熱変形性などの物理特性を改良する目的で、充填剤または補強剤としても利用されている。

【0003】膨潤性雲母の層間に進入する特定の溶媒としては、水やエチレングリコールなどがあげられるが、進入できる分子数は2～3分子にすぎず、いわゆる限定膨潤しか示さないため、依然として積層構造である。そのため少量の配合比率ではレオロジー改質効果や増粘効果が十分にえられないという問題がある。

【0004】前記の膨潤性雲母を樹脂の充填剤や補強剤として利用するときも同様の問題がある。すなわち、従来は、該膨潤性雲母はμmオーダーの積層構造状態で樹脂中に分散するにすぎないため、少量の添加では機械特性の改善などの補強効果がえられない。

【0005】前記問題を改善し、樹脂中で膨潤性雲母を均一分散化して物性の改良を試みた例として以下の例が

あげられる。

【0006】すなわち、（1）層電荷が0.2から1.0である層状無機充填剤をグリコール類で膨潤処理したのち、該層状無機充填剤の層間でポリエステル樹脂を重合させることによってえられる、微分散した前記層状無機充填剤と、ポリエステル樹脂とからなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物（特開平7-26123号公報）、（2）タルクとケイフッ化アルカリとの特定比率の混合物を加熱処理してえられる無機化合物、たとえば膨潤性フッ素雲母などを熱可塑性ポリエステル樹脂に分散させた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物（特開平7-268188号公報、特開平8-73710号公報）、（3）タルクとケイフッ化アルカリとの特定比率の混合物を加熱処理してえられる膨潤性フッ素雲母と膨潤作用を有する媒体を用いて調製したスラリーを、ポリアミドの重合性モノマーと混合して前記ポリアミドの重合性モノマーを重合させてえられる強化ポリアミド樹脂組成物（特開平8-59822号公報）、（4）ナイロン6またはその共重合体100部（重量部、以下同様）を形成するモノマーに対して、膨潤性フッ素雲母系鉱物0.01～100部と、前記モノマーに対してpKaが0～6の酸0.001～5モル%とを存在させた状態で前記モノマーを重合させることによって、強化ポリアミド樹脂組成物を製造する方法（特開平8-3310号公報）が開示されている。

【0007】本発明者らは（1）および（2）に記載の技術について詳細に検討するために、特開平8-73710号公報に記載の方法にしたがって、層電荷が0.6の膨潤性フッ素雲母の合成品を入手し、ついで、特開平7-26123号公報に記載の実施例にしたがって、ポリエステル樹脂および膨潤性フッ素雲母からなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を、層電荷が0.2から1.0である層状無機充填剤として前記膨潤性フッ素雲母を使用した組成物を試作したが、所望の分散性、層厚および物性のものをうることはできなかった。すなわち、前記膨潤性フッ素雲母をエチレングリコールで膨潤処理したのち、膨潤処理した膨潤性フッ素雲母の存在下でポリエチレンテレフタレートと重合させたが、少量の膨潤性フッ素雲母の使用では弾性率や熱変形温度は全く改善されなかった。また、前記熱可塑性ポリエステル樹脂組成物中の膨潤性フッ素雲母の層厚や分散状態は、配合前の膨潤性フッ素雲母と同様に積層構造のままであることが、透過型電子顕微鏡観察および小角X線回折測定によって判明した。

【0008】また、本発明者らは（3）に記載の技術についても詳細な検討を行なうために、特開平8-59822号公報の実施例にしたがって組成物を製造したが、えられた組成物の熱変形温度や吸湿後の機械物性などは、ポリアミド樹脂と膨潤性フッ素雲母とを単に熔融混練して製造した組成物の物性となんら変わらないことが

判明した。さらに、前記組成物中の膨潤性フッ素雲母は、(1)および(2)に記載の技術のばあいと同様に積層構造のままであることが、透過型電子顕微鏡観察および小角X線回折測定によって判明した。

【0009】さらに、(4)に記載の技術のばあい、膨潤性フッ素雲母系鉱物およびpKaが0～6の酸の存在下でポリアミド系ポリマーを重合する際に反応系を260℃に保ち、少なくとも5kg/cm²まで昇圧し、その状態で3時間以上重合を続ける必要がある。したがって、高温、高圧、酸による腐食に耐える特殊な加工が施された反応設備が必要になるため、製造コストが高くなる問題が生じる。

【0010】以上のように、層状ケイ酸塩を樹脂中に均一に微分散させることによってすぐれた物性を有する樹脂組成物および該樹脂組成物を生産性よく製造する技術は未だ提案されていないのが現状である。

【0011】本発明は、前記従来技術の問題を解決するためになされたものであり、少量の添加によってもマトリックスとなる水系溶媒系に所望のレオロジー特性を与える膨潤性雲母系材料を提供すること、および該膨潤性雲母系材料と熱可塑性樹脂とを複合化することによって、機械特性および耐熱変形性などの種々の特性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、平均層厚が500Å以下の膨潤性雲母(A)および分散安定化剤(B)を含有し、分散安定化剤(B)が膨潤性雲母(A)の層間に挟まれて存在しており、かつ、分散安定化剤(B)が水系溶媒に可溶であることを特徴とする膨潤性雲母層間化合物(C)(請求項1)、分散安定化剤(B)がポリシロキサン鎖を主鎖とする化合物およびポリエーテル鎖を主鎖とする化合物よりなる群から選ばれた1種以上である請求項1記載の膨潤性雲母層間化合物(請求項2)、底面間隔が初期値の1.5倍以上である請求項1または2記載の膨潤性雲母層間化合物(請求項3)、請求項1、2または3記載の膨潤性雲母層間化合物および熱可塑性樹脂(D)からなる熱可塑性樹脂組成物(請求項4)、膨潤性雲母層間化合物に由来する無機灰分率が0.1～60%(重量%、以下同様)である請求項4記載の組成物(請求項5)、分散状態にある膨潤性雲母層間化合物の平均層厚が500Å以下である請求項4または5記載の組成物(請求項6)に関する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の膨潤性雲母層間化合物(C)は、平均層厚が500Å以下の膨潤性雲母(A)に、該膨潤性雲母(A)の微分散化を容易ならしめる非イオン性化合物である分散安定化剤(B)が挟まれてい

る形態をなすものである。膨潤性雲母(A)の層間に挟まれる分散安定化剤(B)の比率は0.1～35%であり、好ましくは0.2～30%であり、さらに好ましくは0.3～25%である。0.1%未満であると微分散化の効果が低下し、また35%をこえると膨潤性雲母層間化合物(C)の取扱性が低下する傾向がある。

【0015】膨潤性雲母(A)の層間に挟まれている分散安定化剤(B)の比率は、えられる膨潤性雲母層間化合物(C)の灰分量を測定し、下式から求められる。

10 【0016】(膨潤性雲母(A)の層間に挟まれている分散安定化剤(B)の比率(平均値)) (%) = $100 \times \{ (\text{膨潤性雲母層間化合物(C)の重量(g)}) - (\text{膨潤性雲母層間化合物(C)の灰分量(g)}) \} / (\text{膨潤性雲母層間化合物(C)の重量(g)})$

層厚の測定は、本発明の膨潤性雲母層間化合物(C)を互いに凝集しないようにエポキシ樹脂などで包埋し、透過型電子顕微鏡を用いて、任意の部位における個々の膨潤性雲母(A)の層厚を測定することによって実施する。

20 【0017】膨潤性雲母層間化合物(C)の原料である膨潤性雲母(A)は、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、および水と該極性溶媒との混合溶媒から選ばれる1種以上(以下、水系溶媒ともいう)で膨潤する性質を有するものであり、たとえばリチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、ナトリウム型四ケイ素雲母などの天然または合成した膨潤性雲母であって、層間にリチウムイオンまたはナトリウムイオンを有する膨潤性雲母、これらの置換体、誘導体があげられる。バーミキュライト類相当品なども使用しうる。これらは、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせる用いてもよい。

30 【0018】膨潤性雲母(A)の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用されうる。

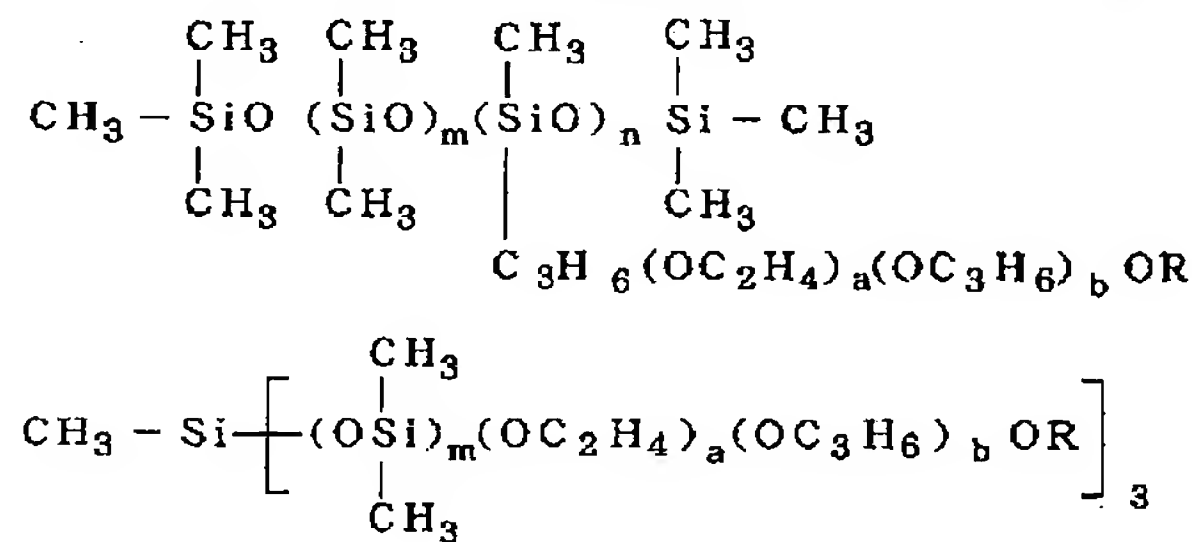
40 【0019】分散安定化剤(B)は、水系溶媒に可溶である非イオン性化合物であり、用いるマトリックス化合物に対して分解などの悪影響を及ぼさず、かつ、該マトリックス化合物の加工温度においても安定に存在する化合物である。

50 【0020】分散安定化剤(B)の具体例としては、シリコーン化合物などのポリシロキサン鎖を主鎖とする化合物、ポリエーテル鎖を主鎖とする化合物、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、セルロース系加工天然高分子、デンプン系加工天然高分子などの高分子化合物、前記ポリシロキサン鎖を主鎖とする化合物、ポリエーテル鎖を主鎖とする化合物、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸エステル、ポリア

クリルアミドの主鎖の繰り返し単位数が2～20の化合物などのオリゴマー、水溶性界面活性剤、水溶性アミノ酸、単糖類などの低分子化合物などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、および水と該極性溶媒の混合溶媒の少なくとも1種に可溶であれば置換基を有していてもよい。前記化合物のほかに、デンプン類、マンナン、海藻類、植物粘質物、微生物による粘質物、タンパク質などの天然高分子化合物も、分散安定化剤(B)として好適に使用されうる。

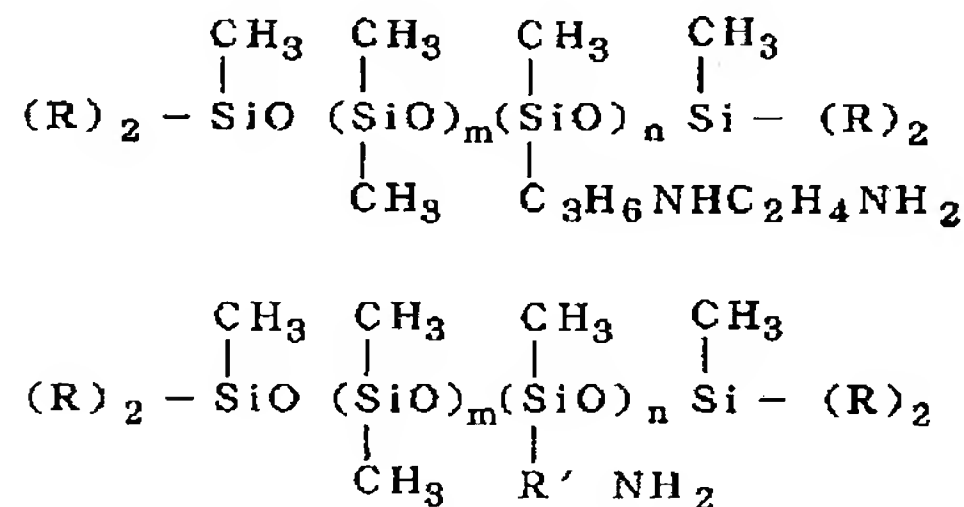
【0021】分散安定化剤(B)の前記具体例のうちで*

(1) ポリオキシアルキレン鎖変性ポリシロキサン化合物

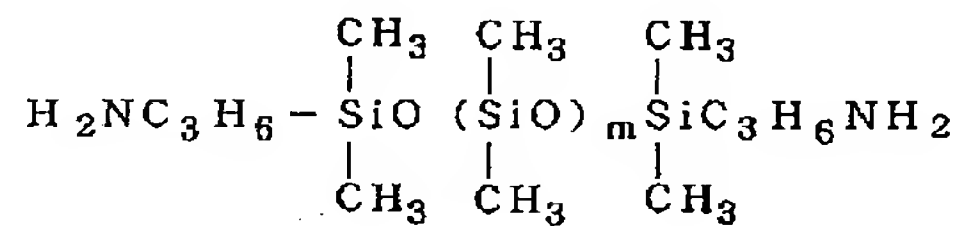


mおよびnは1～100の整数、aおよびbは1～30の整数、Rは炭素数1～10の1価の炭化水素基または水素原子

(2) アミノ変性ポリシロキサン化合物



mおよびnは1～100の整数、RはCH₃またはOCH₃、R'は炭素数1～15の2価の炭化水素基または脂肪族エーテル基



mは0～200の整数

【0024】

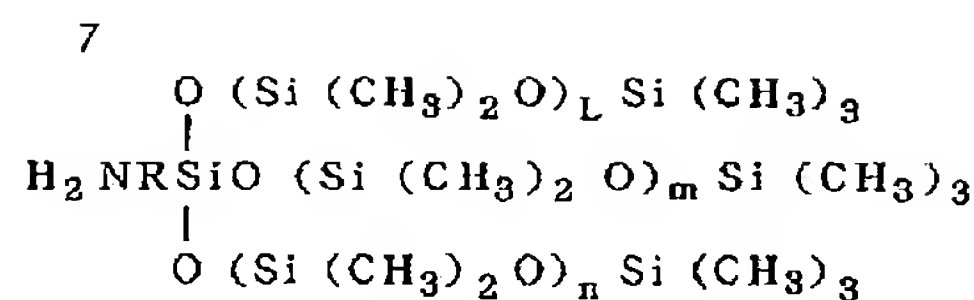
【化2】

*も好ましいものとしては、ポリシロキサン鎖を主鎖とする化合物、およびポリエーテル類を主鎖とする化合物があげられる。前記ポリシロキサン鎖を主鎖とする化合物とは、直鎖状のポリシロキサンに、アルキル基のほか、水溶性を持たせるためにアミノ基、アセチル基、水酸基、エーテル基、メルカプト基を側鎖に結合、主鎖に共重合させたものである。

【0022】前記ポリシロキサン鎖を主鎖とする化合物の好ましい例としては、下記の化合物があげられる。

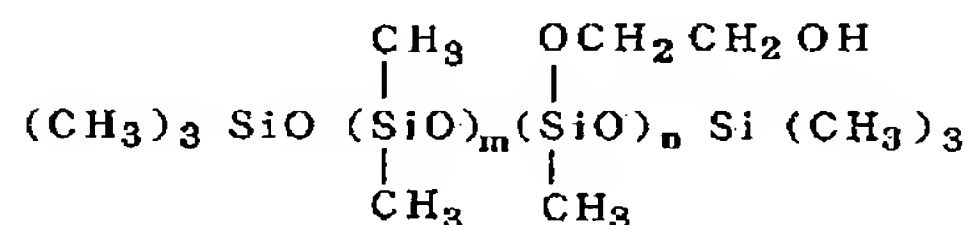
10 【0023】

【化1】

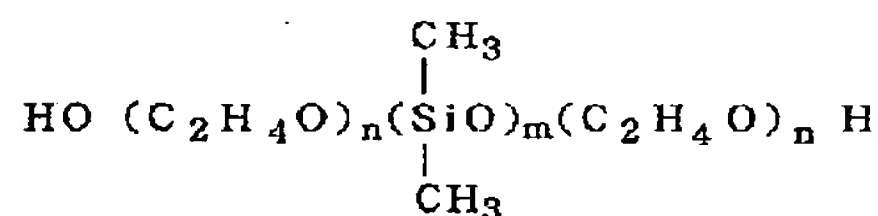


(分岐点2~3、Rは炭素数1~15の2価の炭化水素基、
L、m、nは1~100の整数)

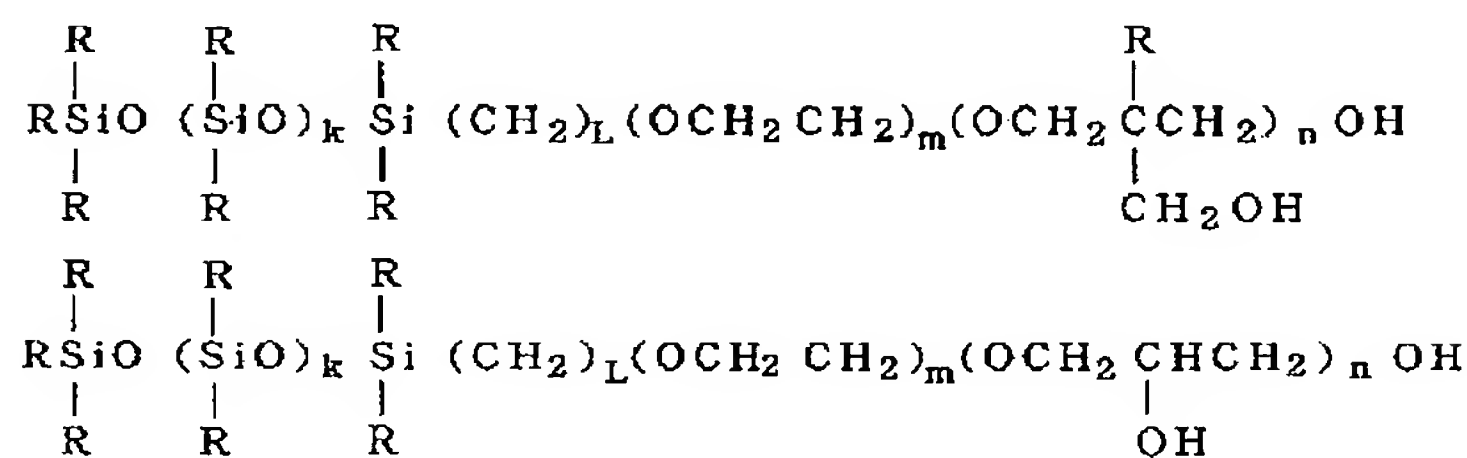
(3) アルコール変性ポリシロキサン化合物



(m、nは1~100の整数)



(mは1~200の整数、nは1~80の整数)

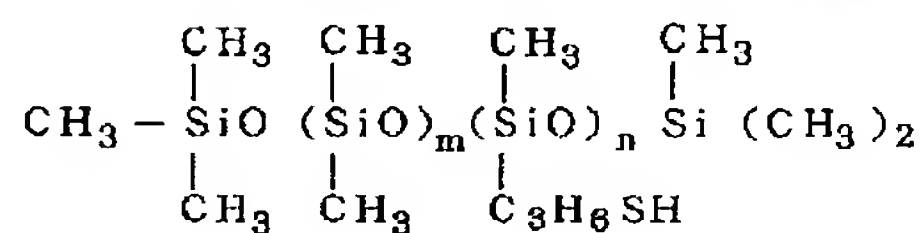


(Rはメチル基またはメトキシ基、R'は炭素数1~10の1
価の炭化水素基または水素原子、kは1~200、Lは0~
10、mは1~50、nは1~10の整数)

【0025】

【化3】

(4) メルカプト基変性ポリシロキサン化合物

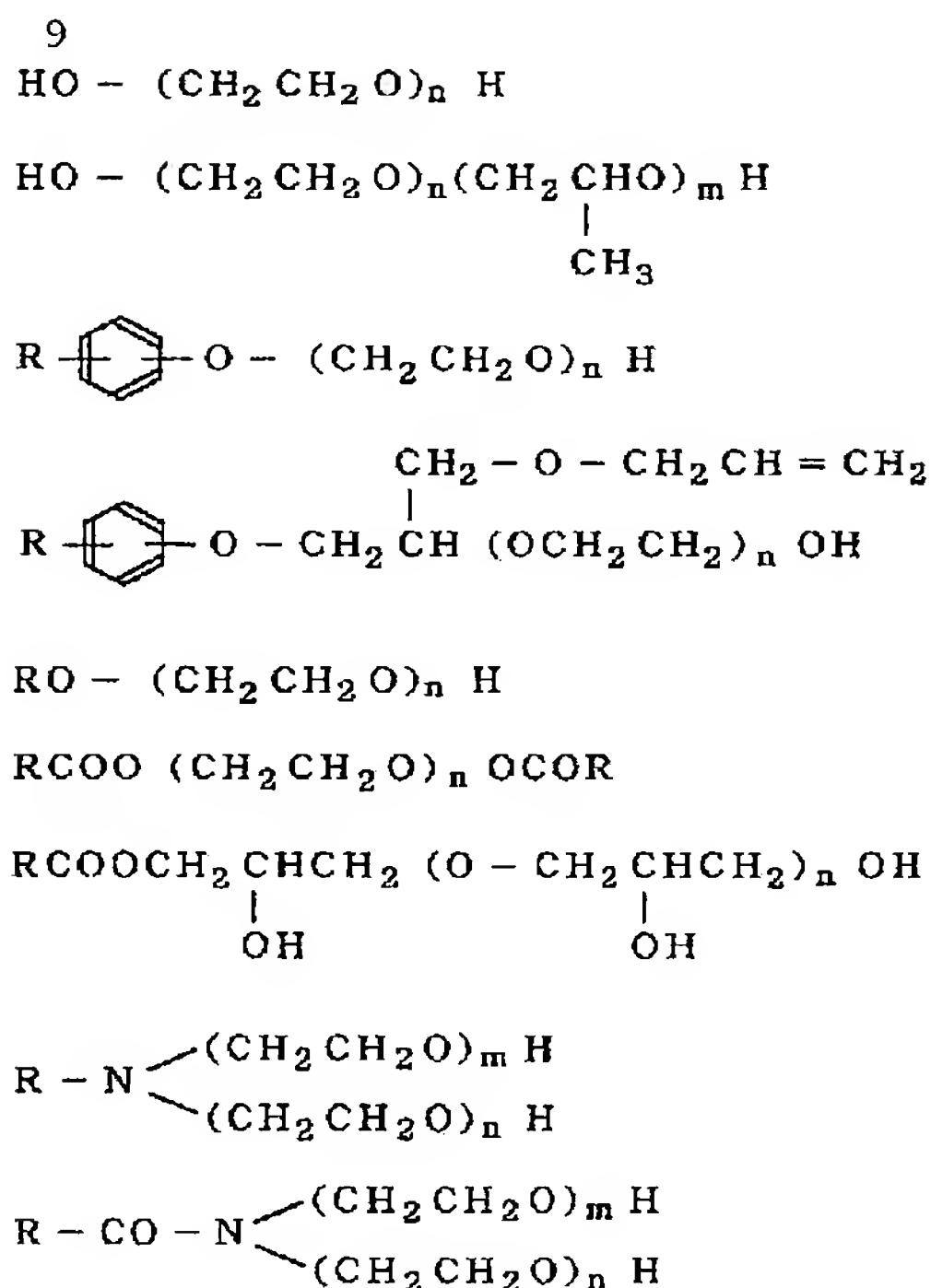


(m、nは1~100の整数)

【0026】また、前記ポリエーテル鎖を主鎖とする化
合物の好ましい例としては、下記の化合物があげられ
る。

【0027】

【化4】



(m、nは1～400の整数、Rは炭素数1～10の1価の炭化水素基)

【0028】分散安定化剤(B)は1種で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0029】前記水系溶媒とは、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、前記極性溶媒と水との混合溶媒または水のことである。

【0030】前記極性溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのグリコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド化合物、その他の溶媒であるジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、2-ピロリドンなどがあげられる。

【0031】前記水系溶媒は、単独で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0032】膨潤性雲母層間化合物(C)において、分散安定化剤(B)の量は、膨潤性雲母(A)100部に対して、好ましくは0.1～60部、さらに好ましくは0.2～50部、とくに好ましくは0.3～40部である。分散安定化剤(B)の量が0.1部未満であるとえられる膨潤性雲母層間化合物(C)の微分散化効果が充分でなくなる傾向があり、添加量が60部をこえると膨潤性雲母層間化合物(C)としての取扱性が低下し、またマトリックス化合物のレオロジー特性やマトリックス化合物が本来有する特性を損ねる傾向がある。

【0033】本発明の膨潤性雲母層間化合物(C)の製造方法としては、たとえば、膨潤性雲母(A)を水、水

と任意の割合で相溶する極性溶媒、および水と該極性溶媒の混合溶液の1種以上の分散媒中で膨潤させることによって分散体をえる工程(膨潤化工程)、該分散体に分散安定化剤(B)を加えて充分に混合したのち、該分散媒を除去する工程(層間化合物化工程)を包含する方法が例示される。

【0034】膨潤化工程(第1工程)は、たとえば、以下に示した方法で行なうことができる。

【0035】まず、膨潤性雲母(A)を水系溶媒に分散させて膨潤させる。分散媒中に微分散される膨潤性雲母(A)の固体分散濃度は、膨潤性雲母が充分に分散可能な濃度範囲であれば自由に設定しうるが、30%以下、さらには25%以下、とくに20%であることが好ましい。

【0036】膨潤性雲母(A)の微分散化を促進させたい場合には、剪断力や圧力などの物理的な外力を利用しうる。物理的な外力は、たとえば一般に行なわれるフィラーの微粉碎方法を用いることによって加えることができる。

【0037】一般的なフィラーの微粉碎方法としては、たとえば、硬質粒子を利用する方法があげられる。この方法では、硬質粒子と膨潤性雲母(A)と分散媒とを混合して高速攪拌し、硬質粒子と膨潤性雲母(A)との物理的な衝突によって、膨潤性雲母(A)を単位層状態にまで分離させる。通常用いられる硬質粒子はフィラー粉砕用ビーズであり、たとえばガラスビーズまたはジルコニアビーズなどが用いられるが、これらに限定されない。これら粉砕用ビーズは、膨潤性雲母(A)の硬度または

30

40

50

攪拌機の材質を考慮して選択され、その粒径も膨潤性雲母(A)を考慮して決定されるために一概に数値で限定されるものではないが、直径0.1~6.0mmの範囲にあるものが好ましい。

【0038】層間化合物化工工程(第2工程)は、たとえば、以下に示した方法で行なうことができる。

【0039】すなわち、膨潤化工工程で調製した分散体に、該分散体に可溶な分散安定化剤(B)を添加して溶解し、十分に攪拌することによって行ないうる。あるいは、分散安定化剤(B)が前記の分散体に溶解し難いばあいは、まず、膨潤性雲母(A)を水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、および水と該極性溶媒の混合溶媒の1種以上の分散媒からなる分散体を調製し、別に、分散安定化剤(B)とはかの溶媒からなる分散安定化剤溶液を調製し、該分散体と該分散安定化剤溶液とを十分に攪拌混合することによって行ないうる。混合させる比率は、膨潤性雲母(A)の分散性と分散安定化剤(B)の溶解性が維持される範囲で任意に設定しうる。たとえば、水に膨潤性雲母(A)を分散させた分散体と、テトラヒドロフラン(THF)に分子量が5000~6000でエポキシ基やカルビノール基がグラフトしたジメチルポリシロキサンを溶解した溶液とを混合するばあい、水の比率が30%以上であれば膨潤性雲母(A)の分散性を保ち、THFが30%以上であればポリシロキサンの溶解性を保つ。したがって前記の混合系では、水/THFは30/70~70/30(重量比)の間で任意に設定しうる。

【0040】分散媒の除去は、乾燥あるいは再沈で行なうことができる。分散媒を除去したのち、必要に応じて粉碎し、本発明の膨潤性雲母層間化合物(C)をうる。

【0041】製造時の温度は室温で充分であるが、必要に応じて加温してもよい。加温時の最高温度は分散安定化剤(B)の分解温度および水系溶媒の沸点未満であれば任意に設定しうる。

【0042】本発明の膨潤性雲母層間化合物(C)が生成していることは、小角X線回折法(SAXS)により、(001)面の底面間隔の測定から容易に確認しうる。

【0043】前記底面間隔は、SAXSにおける回折ピーク角値をBraggの式に当てはめて算出するなどにより求めることができる。膨潤性雲母(A)の層間に分散安定化剤(B)が挟まれて膨潤性雲母層間化合物

(C)になることにより、底面間隔は拡大する。本発明の膨潤性雲母層間化合物(C)の底面間隔は初期値(膨潤性雲母(A)の底面間隔)に比べて、1.5倍以上、好ましくは2倍以上、さらに好ましくは2.5倍以上に拡大する。

【0044】本発明の膨潤性雲母層間化合物(C)の底面間隔の上限はとくに存在しないが、10倍をこえると、膨潤性雲母(A)の層間の分散安定化剤(B)が過

剰量存在することになるので、本発明の膨潤性雲母層間化合物(C)の取扱性が低下するか、または、系のレオロジー特性やマトリックス化合物が本来有する特性を損ねる傾向にある。

【0045】このようにしてえられる本発明の膨潤性雲母層間化合物(C)は、分散安定化剤(B)の良溶媒、すなわち、種々の水系溶媒に対して親和性を有するため、該水系溶媒中に良好に分散しうる。したがって、本発明の膨潤性雲母層間化合物(C)は水系溶媒中においても凝集することなく均一分散し、少量の添加でも水系溶媒に対するすぐれた増粘効果およびレオロジー特性などの変性・改質作用を有する。

【0046】膨潤性雲母層間化合物(C)は、種々の水系溶媒組成物に添加し、通常の方法で攪拌などして分散させることにより増粘剤またはゲル化剤として各種の用途に使用される。このときの使用量(分散濃度)は、水系溶媒組成物に分散しうる濃度であれば多ければ多いほど増粘効果は高い。具体的な分散濃度は溶媒によって異なるので、一概には決定できないが、一般には0.01~50%、好ましくは0.05~35%、さらに好ましくは0.1~20%である。

【0047】膨潤性雲母層間化合物(C)を種々の水系溶媒に添加し、膨潤性雲母層間化合物(C)分散体にして使用してもよい。

【0048】膨潤性雲母層間化合物(C)分散体は、膨潤性雲母層間化合物(C)を任意の水系溶媒に添加し、攪拌することによって、あるいは前述の膨潤性雲母層間化合物(C)の製造方法における層間化合物化工工程の膨潤性雲母(A)および分散安定化剤(B)の混合後に分散媒などを除去して膨潤性雲母層間化合物(C)を単離することなく、直接、このような膨潤性雲母層間化合物(C)分散体を製造してもよい。このばあい、分散媒中で膨潤性雲母(A)および分散安定化剤(B)を混合したのち所望の水系溶媒を新たに添加し、通常の分留操作によって該分散媒を除去することにより、膨潤性雲母層間化合物(C)と新たに添加した水系溶媒とからなる膨潤性雲母層間化合物(C)分散体をうることができる。

【0049】膨潤性雲母層間化合物(C)には層空間ができると考えられる。この層空間を利用して、膨潤性雲母層間化合物(C)を有機物貯蔵剤、徐放剤、触媒、吸着剤、担体、フィラーなどとして利用することも可能である。

【0050】本発明の熱可塑性樹脂組成物(E)は、前記のようにしてえられる膨潤性雲母層間化合物(C)と熱可塑性樹脂(D)とを含む組成物である。組成物中に膨潤性雲母層間化合物(C)が含まれるため、成形品の外観を損なわず、機械物性や耐熱変形性などの特性にすぐれた組成物となる。

【0051】熱可塑性樹脂組成物(E)に用いられる熱可塑性樹脂(D)としては、任意の熱可塑性樹脂を使用

しうる。熱可塑性樹脂(D)の例としては、たとえば、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、エラストマー、ポリオレフィン系樹脂の他、ビニル系高分子化合物、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、フッ素樹脂、ポリオレフィン系共重合体、ゴムなどがあげられる。これらの熱可塑性樹脂(D)は1種で用いてもよく2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0052】熱可塑性樹脂(D)の中では、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂およびポリオレフィン系樹脂が好ましい。

【0053】熱可塑性樹脂(D)の分子量は、成形工程における成形流動性および最終製品の諸物性を考慮して選択すればよく、低すぎても高すぎても好ましくない。最適な分子量は、主として熱可塑性樹脂それぞれの一次構造で決定されるため、それぞれの熱可塑性樹脂について適した分子量を設定すればよい。

【0054】たとえば、熱可塑性樹脂組成物(E)に好適に使用される熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量は、フェノール/テトラクロロエタン(5/5重量比)混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3~2.0dl/gのものが望ましい。対数粘度が0.3dl/g未満のばあい、えられる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の成形品の機械物性、耐衝撃性が低くなる傾向にあり、また2.0dl/gより大きいばあい、成形時の流動性などの加工性に問題が生じやすい傾向にある。

【0055】また、たとえば熱可塑性樹脂組成物(E)に好適に使用されるポリアミド樹脂の分子量は、98%濃硫酸を用いて1.0%の濃度で25℃で測定した相対粘度が1.5~5.0のものが望ましい。相対粘度が1.5未満のばあい、えられるポリアミド樹脂組成物の成形品の機械物性、耐衝撃性が低くなる傾向にあり、また5.0より大きいばあい、成形時の流動性などの加工性に問題が生じやすい傾向にある。

【0056】また、たとえば熱可塑性樹脂組成物(E)に好適に使用されるポリカーボネート樹脂の分子量は、テトラヒドロフラン(THF)溶媒を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定において、40℃で測定した重量平均分子量(Mw)が、単分子量分散ポリスチレン換算で、15000~80000、好ましくは30000~65000である。Mwが15000未満のばあい、えられるポリカーボネート樹脂組成物からの成形品の機械物性や耐衝撃性が低くなる傾向にあり、また80000より大きいばあい、成形時の流動性などの加工性に問題が生じやすい傾向にある。

【0057】また、たとえば熱可塑性樹脂組成物(E)に好適に使用されるポリオレフィン系樹脂のうちのポリプロピレンの分子量は、230℃、荷重2.16kgで測定したMI(メルトインデックス)が0.3~30g

/10分が好ましく、さらには0.5~15g/10分が好ましい。MIが30g/10分より大きいと、成形品の機械物性、耐衝撃性が低くなる傾向にあり、また、0.3g/10分未満であると成形時の流動性などの加工性に問題が生じやすい傾向にある。

【0058】熱可塑性樹脂組成物(E)における膨潤性雲母層間化合物(C)および熱可塑性樹脂(D)の配合割合としては、熱可塑性樹脂(D)100部に対して、膨潤性雲母層間化合物(C)が0.1~400部、好ましくは0.2~200部、さらに好ましくは0.6~80部である。膨潤性雲母層間化合物(C)が0.1部より少ないと、機械物性の改善効果がえられない傾向があり、また、400部より多いと、成形品の表面外観や成形時の流動性が損なわれる傾向にある。

【0059】熱可塑性樹脂組成物(E)の製造は、膨潤性雲母層間化合物(C)と熱可塑性樹脂(D)とを、種々の一般的な方法、たとえば混練機を用いて熔融混合することによって行なうことができる。

【0060】前記混練機の例としては、1軸押出機、2軸押出機、バンバリミキサー、ロールなど、系に高い剪断力を与える混練機があげられる。とくにニーディングディスク部を有する噛み合い型2軸押出機が好ましい。

【0061】熱可塑性樹脂組成物(E)の製法において、分散媒および水系溶媒は通常予め除去してから熱可塑性樹脂組成物の製造を行なうが、分散媒および水系溶媒が熱可塑性樹脂の劣化などをまねかないばあいには、分散媒および水系溶媒の除去を省略し、それらを含んだままの膨潤性雲母層間化合物(C)を用いると樹脂に対する均一性がよくなるため、分散媒および水系溶媒を除去しないで熱可塑性樹脂組成物を製造してもよい。

【0062】えられる熱可塑性樹脂組成物(E)における膨潤性雲母層間化合物(C)の平均層厚は500Å以下であり、好ましくは400Å以下であり、さらに好ましくは300Å以下である。平均層厚が500Åより大きいと、本発明の樹脂組成物の機械物性やレオロジー特性の改善効果がえられ難くなる。平均層厚の下限はとくに制限されないが、10Å程度が好ましい。

【0063】平均層厚は、透過型電子顕微鏡(TEM)などを用いて、熱可塑性樹脂組成物(E)の任意の部位における個々の膨潤性雲母層間化合物(C)の層厚を測定し、それらを平均することなどにより求められる。

【0064】熱可塑性樹脂組成物(E)の膨潤性雲母層間化合物(C)に由来する無機灰分率は0.1~60%、さらには0.2~50%、とくに0.5~35%が好ましい。無機灰分率が0.1%未満であると、機械物性や耐熱性の改善効果が充分にえられず、60%をこえると、成形品の表面外観や加工性が不良になる傾向にある。

【0065】熱可塑性樹脂組成物(E)の製造は、前記

のように膨潤性雲母層間化合物(C)および熱可塑性樹脂(D)を混合することによって行なってもよいが、予め製造し、単離した膨潤性雲母層間化合物(C)および熱可塑性樹脂(D)を構成する重合性モノマーの混合物を調製したのち、該混合物中で該重合性モノマーを重合させることによって製造してもよい。

【0066】具体的には、分散媒中で膨潤性雲母(A)を膨潤させて分散体をうる。また、1種以上の分散安定化剤(B)を水系溶媒に溶解させて溶液を別途調製する。該分散体と該溶液とを十分に攪拌して膨潤性雲母層間化合物(C)を製造し、分散媒と水系溶媒とを含有した状態の膨潤性雲母層間化合物(C)と重合性モノマーとを混合し、該混合物中の重合性モノマーを重合させることにより製造される。ここで、前記の分散媒および水系溶媒と重合性モノマーとは、同一であってもよく異っていてもよい。

【0067】熱可塑性樹脂(D)を構成する重合性モノマーとしては、以下に示すモノマーがあげられる。

【0068】前記熱可塑性ポリエステル樹脂を構成する重合性モノマーとしては、たとえば芳香族ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、およびジオール化合物あるいはそのエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分があげられる。

【0069】前記酸成分の例としては、たとえばテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸などがあげられ、これらの置換体や誘導体も好ましく使用しうる。これらは1種で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0070】前記熱可塑性ポリエステル樹脂の特性を損わない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸とともにアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用してもよい。

【0071】前記ジオール成分の例としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどの脂環族ジオール、ビス(4,4'-ジヒドロキシフェニル)エタンなどの芳香族ジオールがあげられ、これらの置換体や誘導体も好ましく使用しうる。これらは1種で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、ポリエステル樹脂の弾性率を著しく低下させない程度の少量であるならば、長鎖ジオール、たとえばポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加重合体などに代表されるビスフェノール類のア

ルキレンオキサイド付加重合体などの1種以上を混合しても差し支えない。

【0072】前記ポリアミド樹脂のモノマーとしては、たとえばジアミンとジカルボン酸、ラクタム類、重合可能なω-アミノ酸類、ジアミンとジカルボン酸とからなる塩などがあげられる。

【0073】前記ジアミンとしては、一般式(III)：

$$H_2N-X-NH_2 \quad (III)$$

(式中、Xは2価の脂肪族基、2価の脂環式基または2価の芳香族基であって、これらの基は置換基を有していてもよい)で示される化合物が用いられる。この例としては、たとえばトリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、フェニレンジアミン類、キシリレンジアミン類、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタンなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0074】前記ジカルボン酸としては、一般式(IV)：

$$HOOC-Y-COOH \quad (IV)$$

(式中、Yは2価の脂肪族基、2価の脂環式基、または2価の芳香族基であって、これらの基は置換基を有していてもよい)で示される化合物が用いられる。この例としては、たとえばセバシン酸、オクタデカン二酸、スベリン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサ-1,4-ジカルボン酸、シクロヘキサ-1,3-ジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などがあげられる。これらは単独で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0075】前記ラクタム類の例としては、たとえばブチルラクタム、ピバロラクタム、カプロラクタム、カプリルラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム、ドデカノラクタムなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0076】前記重合可能なω-アミノ酸類の例としては、たとえば6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0077】また、前記ポリカーボネート樹脂のモノマーとしては、2価フェノール化合物とホスゲンまたは炭酸ジエステルとがあげられる。

【0078】前記ポリカーボネート樹脂を構成する2価

フェノール化合物としては、たとえば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノールA」)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシロクヘキサン(「ビスフェノールTMC」)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキシルメタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3, 5'-ジプロモフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)スルホン、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどがあげられる。また、難燃性を高めるために、ベンゾトリアゾール基を有する2価フェノールを共重合させてもよい。これら2価フェノール化合物の置換体や誘導体もまた使用しうる。これらは1種で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0079】また、前記ポリオレフィン系樹脂のモノマーとしては、たとえばエチレン、プロピレン、ブテン、イソブレンおよびペンテンなどのオレフィン化合物があげられる。これらは1種で用いてもよく2種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、ポリオレフィン系樹脂の特性を著しく損わない範囲で、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、 α -ブチルアクリルアミド、アクリロニトリル、ノルボルナジエン、N-ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、1-ブテン、イソブテン、シアン化ビニリデン、4-メチルペンテン、酢酸ビニル、ビニルイソブチルエーテル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、フェニルビニルスルフィド、アクロレインなどのビニル化合物を1種以上混合しても差し支えない。

【0080】前述のごとく、膨潤性雲母層間化合物(C)および熱可塑性樹脂(D)を構成する重合性モノマーを重合させることによって熱可塑性樹脂組成物(E)を製造するばあいには、膨潤性雲母層間化合物(C)が微分散化し易い点から好ましい。

【0081】なお、前記方法によって熱可塑性樹脂組成物(E)を製造する際の条件などは、熱可塑性樹脂(D)のそれぞれを製造するのと同様の条件で行なえばよい。また、えられた熱可塑性樹脂組成物(E)における膨潤性雲母層間化合物(C)および熱可塑性樹脂(D)の割合、膨潤性雲母層間化合物(C)の平均層

厚、無機灰分率などは、膨潤性雲母層間化合物(C)および熱可塑性樹脂(D)を混合機を用いて熔融混合するばあいと同じであるので説明は省略する。

【0082】本発明の熱可塑性樹脂組成物(E)には、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤などの添加剤を添加することができる。

【0083】本発明の熱可塑性樹脂組成物(E)は、射出成形、熱プレス成形、ブロー成形などに使用でき、また、金型内で反応成形させて成形体をえてもよい。

【0084】本発明の熱可塑性樹脂組成物(E)からの成形体は、外観にすぐれ、機械物性や耐熱性にすぐれるため、たとえば自動車部品、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

【0085】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。

【0086】なお、実施例および比較例で用いる材料を以下にまとめて示す。

【0087】膨潤性雲母(A): 特開平2-149415号公報に記載された方法にしたがって合成した。すなわち、タルク16.9gとケイフッ化ナトリウム3.1gとの微粉碎物を混合し、800℃で加熱処理して底面間隔12Åの膨潤性雲母18.8gをえた。

【0088】分散安定化剤(B): 日本ユニカー(株)製のシリコン化合物L7002、FZ2123(それぞれポリアルキレンオキサイド鎖がグラフトされたメチルポリシロキサン)、FZ3707(アミノ基がグラフトされたメチルポリシロキサン)

旭電化工業(株)製のアデカブルロニックL-64(ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物、L-64と略する)

熱可塑性樹脂(D): 以下に示す樹脂を精製せずにそのまま用いた。

【0089】鐘紡(株)製、PBK2(ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂、対数粘度0.63dl/g)

東レ(株)製、アミランCM1026(ナイロン6、相対粘度2.9)

三菱化学(株)製、ノバレックス7025PJ(ビスフェノールA型ポリカーボネート(PC)樹脂、重量平均分子量(Mw)45000)

住友化学工業(株)製、H501(ポリプロピレン(PP)樹脂、MI3.0g/10分)

また、実施例、比較例および参考例における評価は下記方法で行なった。

【0090】(小角X線回折法(SAXS)による層間隔) X線発生装置(理学電機(株)製RU-200B)

を用い、ターゲットCuK α 線、Niフィルター、電圧40kV、電流200mA、走査角 $2\theta=0.2\sim16.0^\circ$ 、ステップ角 $=0.02^\circ$ の測定条件で、膨潤性雲母(A)、膨潤性雲母層間化合物(C)および分散体中の膨潤性雲母層間化合物(C)の底面間隔を測定した。

【0091】また、ペレット化した熱可塑性樹脂組成物を120℃×4時間乾燥させたのち熱プレスを用い、温度をそれぞれ270℃(PET)、240℃(ナイロン6)、280℃(PC)、180℃(PP)、圧力850kg/cm²の条件で10×100×6mmの試験片を作製し、えられた試験片のSAXS測定を行ない、回折ピーク角から、分散状態にある膨潤性雲母層間化合物(C)の(001)面の底面間隔を算出した。

【0092】(見かけ粘度)膨潤性雲母層間化合物(C)を各種水系溶媒に分散させた膨潤性雲母層間化合物(C)水系分散体の25℃での見かけ粘度をB型粘度計を用いて測定した。

【0093】表2に記載の水系溶媒400mlに、膨潤性雲母層間化合物(C)を、分散濃度が6.5%となるように添加し、15分間高速攪拌(5000rpm)して膨潤性雲母層間化合物(C)水系分散体を調製した。えられた水系分散体を500mlのマヨネーズ瓶に移し換え、3時間静置したのち、ローターを直接入れ、ローター回転数6rpm(剪断速度1.68sec⁻¹)での見かけ粘度をB型粘度計で測定した。ローターは分散体の粘度に応じて、No1、No2、No3またはBLアダプターを使用した。

【0094】(膨潤性雲母層間化合物(C)の無機灰分率)膨潤性雲母層間化合物(C)に由来する熱可塑性樹脂組成物(E)の無機灰分率は、JIS K 7052に準じて測定した。

【0095】(透過型電子顕微鏡(TEM)による層厚の測定)ミクロトームを用い、サンプルを80~100nm厚の薄片状に切り出した。透過型電子顕微鏡(日本電子JEM-1200EX)を用い、加速電圧80kVで測定した。

【0096】層厚の平均値は、本発明の熱可塑性樹脂組成物のTME像において、100個以上の膨潤性雲母層間化合物が存在する任意の部位における、個々の膨潤性雲母層間化合物の層厚を測定し、それらを数平均することにより求めた。

【0097】(HDT)ペレット化した熱可塑性樹脂組成物を120℃×4時間乾燥させたのち、熱プレスを用い、温度をそれぞれ270℃(PET)、240℃(ナイロン6)、280℃(PC)、180℃(PP)、圧力850kg/cm²の条件で10×100×6mmの試験片を作製し、えられた試験片のHDTをASTM D-648にしたがって測定した。

【0098】(曲げ弾性率)HDTのばあいと同様にし

て作製した試験片の曲げ弾性率をASTM D-790にしたがって測定した。

【0099】(成形品の表面性)光沢性および色調を目視で観察し、下記基準で評価した。

◎：光沢があり、色調に斑がない

○：失透しているか、または色調が不均一である

×：失透し、かつ色調が不均一である

【0100】(対数粘度)ペレット状の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を140℃×4時間乾燥させたのち、約100mgを精秤して、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン=5/5(重量比)混合溶媒20mlを加えて120℃で溶解させた。ウベローデ型粘度計を用い、自動粘度測定装置(ラウダ社製ビスコタイマー)を用いて25℃で溶液粘度の測定を行ない、式(I)：

$$\eta_{inh} = \{ \ln(t/t_0) \} / C \quad (I)$$

(式中、tは溶液の値、t₀は混合溶媒の値、Cは濃度(g/dl))から対数粘度(η_{inh})を求めた。

【0101】(相対粘度)JIS K 6810にしたがい測定した。

【0102】ペレット状のポリアミド樹脂組成物を120℃×4時間真空乾燥させた。約250mgを精秤して、98%濃硫酸25mlを加えて室温で溶解させた。ウベローデ型粘度計を用い、自動粘度測定装置(ラウダ社製ビスコタイマー)を用いて25℃で測定を行ない、式(II)：

$$\eta_r = t/t_0 \quad (II)$$

(式中、tは溶液の値、t₀は濃硫酸のみの値)から相対粘度(η_r)を求めた。

【0103】(重量平均分子量)ペレット状のポリカーボネート樹脂組成物を140℃×4時間乾燥させたのち、約5mgを精秤して、テトラヒドロフラン(THF)6.0gを加えて溶解させた。0.5 μ フィルターで濾過したのち、カラム温度40℃、流量1ml/分の測定条件でウォータース社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)測定装置を用いて、単分子量分散ポリスチレン換算で重量平均分子量(Mw)を測定した。

【0104】実施例1~7

膨潤性雲母(A)4gを水100gに添加して高速攪拌機を用いて十分に分散させ(5000rpm、5分)、水-膨潤性雲母分散体を調製した。

【0105】これとは別に、表1に記載の水系溶媒300gに表1に記載の分散安定化剤(B)0.6gを溶解させた溶液を調製した。

【0106】前記分散体と前記溶液とを混合したのち、溶媒を除去し、粉碎して、膨潤性雲母層間化合物をえ、底面間隔を測定した。該膨潤性雲母層間化合物を種々の溶媒に分散させてえられた分散体の見かけ粘度を測定した。結果を表2に示す。

【0107】なお、前記分散体と前記溶液とを混合したときの水と水系溶媒との使用割合は水100部に対して水系溶媒300部であり、膨潤性雲母(A)と分散安定化剤(B)との使用割合は、膨潤性雲母(A)100部に対して分散安定化剤(B)15部であった。

【0108】比較例1～7

＊

＊膨潤性雲母と実施例1～7で用いた各種の水系溶媒とを高速攪拌機を用いて十分に攪拌することによって膨潤性雲母分散体を調製し、見かけ粘度を測定した。結果を表2に示す。

【0109】

【表1】

表 1

膨潤性雲母層間化合物 (C)	分散安定化剤 (B)	膨潤性雲母層間化合物の灰分率 (%)	水または極性溶媒
A	L7002	10.5	メタノール
B	FZ2123	10.5	エタノール
C	FZ3707	10.2	テトラヒドロフラン
D	L-64	11.0	水

【0110】

※ ※【表2】

表 2

実施例 番 号		膨潤性雲母層間化合物 (C)		見かけ粘度 (mPa・s)	溶 媒
		種 類	底面間隔 (Å)		
1		A	26	211	メタノール
2		B	27	186	イソプロパノール
3		B	27	329	1,4-ブタンジオール
4		C	26	157	アセトン
5		C	26	124	メチルエチルケトン
6		D	25	188	エタノール
7		D	25	105	テトラヒドロフラン
比 較 例	1	膨潤性雲母	12	6	メタノール
	2	膨潤性雲母	12	7	イソプロパノール
	3	膨潤性雲母	12	10	1,4-ブタンジオール
	4	膨潤性雲母	12	4	アセトン
	5	膨潤性雲母	12	6	メチルエチルケトン
	6	膨潤性雲母	12	7	エタノール
	7	膨潤性雲母	12	4	テトラヒドロフラン

【0111】実施例8～15

実施例1～7と同様の方法で膨潤性雲母層間化合物を調製した。なお、膨潤性雲母と分散安定化剤との組み合わせ、無機灰分率、および膨潤性雲母100部に対する分散安定化剤の使用量は表3に示す。

【0112】PBK2(PET)100部とえられた膨潤性雲母層間化合物の表3に記載の量とをニーディングディスク部を有する同方向噛み合い型2軸押出機を用い

て、回転数100回転、溶融混練温度270℃で溶融混練し、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を製造し、評価した。結果を表3に示す。

【0113】比較例8～10

実施例8～15で使用した膨潤性雲母層間化合物の代わりに、表3に示した量の膨潤性雲母のみを使用したほかは、実施例8～15と同様にして組成物を製造し、評価した。結果を表3に示す。

【0114】参考例1

*【0115】

PBK2 (PET) のみを用いて評価した。結果を表3に示す。

【表3】

*
表 3

実施例 番 号		膨潤性雲母層間化合物 (C) など			灰分率(%)	対数粘度 (dl/g)	成 形 品 の 物 性			
		分散安定化剤 (B)		配合量(部)			平均層厚 (Å)	HDT (℃)	曲げ弾性率 (MPa)	表面性
		種 類	量 (部)							
8		L7002	5	0.1	0.1	0.63	150	90	3053	◎
9		L7002	0.1	6.0	5.7	0.64	300	115	4465	○
10		L7002	5	6.0	5.8	0.63	190	132	5021	◎
11		L7002	50	9.0	5.8	0.61	170	129	4748	◎
12		L7002	5	150	57.9	0.61	200	189	7204	○
13		FZ3707	5	6.0	5.6	0.62	210	129	5012	◎
14		FZ3707	10	6.5	5.7	0.63	230	119	5023	◎
15		FZ2123	5	6.0	5.8	0.61	180	128	4990	◎
比 較 例	8	膨潤性雲母のみ		0.1	0.	0.63	41600	85	3001	◎
	9	膨潤性雲母のみ		6.0	5.7	0.63	53500	86	3530	○
	10	膨潤性雲母のみ		150	58.6	0.61	56900	141	5094	×
参考例 1		PET のみ			—	0.63	—	85	2992	◎

【0116】実施例16および17

実施例1～7と同様の方法で膨潤性雲母層間化合物 (C) を製造した。なお、膨潤性雲母 (A) の種類および分散安定化剤 (B) の組み合わせ、および膨潤性雲母 (A) 100部に対する分散安定化剤 (B) の使用量は表4に示す。

【0117】アミランCM1026 (ナイロン6) 100部と、表4に示した量の膨潤性雲母層間化合物とを実施例8～15と同様にして熔融混練 (ただし温度は250°C) し、ポリアミド樹脂組成物を製造し、評価した。結果を表4に示す。

※【0118】比較例11

実施例16および17で使用した膨潤性雲母層間化合物の代わりに、表4に示した量の膨潤性雲母のみを使用したほかは、実施例16および17と同様にして組成物を製造し、評価した。結果を表4に示す。

【0119】参考例2

アミランCM1026 (ナイロン6) のみを用いて評価した。結果を表4に示す。

【0120】

【表4】

※
表 4

実施例 番 号	膨潤性雲母層間化合物 (C) など			灰分率(%)	相対粘度 (dl/g)	成形品の物性			
	分散安定化剤 (B)		配合量(部)			平均層厚 (Å)	HDT (℃)	曲げ弾性率 (MPa)	表面性
	種 類	量 (部)							
16	L7002	6.0	6.5	5.8	3.0	190	119	3653	◎
17	L - 64	7.0	6.5	5.7	3.0	260	115	3565	◎
比較例 11	膨潤性雲母のみ		6.0	5.8	3.1	42600	85	2870	○
参考例 2	ナイロン6のみ			-	3.1	-	85	2490	◎

【0121】実施例18

実施例1～7と同様にして膨潤性雲母層間化合物を製造した。なお、膨潤性雲母および分散安定化剤の組み合わせ、および膨潤性雲母100部に対する分散安定化剤の使用量は表5に示す。

【0122】ノバレックス7025PJ (ポリカーボネート) 100部と、表5に示した量の膨潤性雲母層間化合物とを実施例8～15と同様にして熔融混練 (ただし温度は280°C) し、ポリカーボネート樹脂組成物を製造し、評価した。結果を表5に示す。

【0123】比較例12

実施例18で使用した膨潤性雲母層間化合物の代わりに、表5に示した量の膨潤性雲母のみを使用したほかは、実施例18と同様にして組成物を製造し、評価した。結果を表5に示す。

*【0124】参考例3

ノバレックス7025PJ（ポリカーボネート樹脂）のみを用いて評価した。結果を表5に示す。

【0125】

【表5】

*

表 5

実施例 番 号	膨潤性雲母層間化合物 (C) など			灰分率(%)	重量平均 分子量	成 形 品 の 物 性			
	分散安定化剤 (B)		配合量(部)			平均層厚 (Å)	HDT (℃)	曲げ弾性率 (MPa)	表面性
	種 類	量 (部)							
18	L7002	6.0	6.5	5.8	43000	230	150	3640	◎
比較例 12	膨潤性雲母のみ		6.0	5.8	44000	37600	136	2840	○
参考例 3	ポリカーボネートのみ			—	45000	—	135	2225	◎

【0126】実施例19

実施例1～7と同様にして膨潤性雲母層間化合物を製造した。なお、膨潤性雲母および分散安定化剤の組み合わせ、および膨潤性雲母100部に対する分散安定化剤の使用量は表6に示す。

【0127】H501（ポリプロピレン）100部と、表6に示した量の膨潤性雲母層間化合物とを実施例8～15と同様にして熔融混練（ただし温度は170℃）し、ポリプロピレン樹脂組成物を製造し、評価した。結果を表6に示す。

*

表 6

実施例 番 号	膨潤性雲母層間化合物（C）など			灰分率(%)	成形品の物性			
	分散安定化剤（B）		配合量(部)		平均層厚 （Å）	HDT （℃）	曲げ弾性率 （MPa）	表面性
	種 類	量（部）						
19	L7002	6.0	6.5	5.6	320	96	1650	◎
比較例 13	膨潤性雲母のみ		6.0	5.7	48900	62	1282	○
参考例 4	ポリプロピレンのみ			—	—	60	1274	◎

【0131】

【発明の効果】本発明の膨潤性雲母層間化合物 (C) は、分散安定化剤を選択することによって、種々の水系溶媒マトリックスと膨潤性雲母層間化合物 (C) との親和性を高めることができる。また、少量の添加によっても各種水系溶媒などのマトリックスに所望のレオロジー特性を与えることができる。したがって、本発明の膨潤性雲母層間化合物 (C) によって、種々の水系溶媒の粘度などのレオロジー特性を調整することが可能である。

【0132】また、本発明の膨潤性雲母層間化合物 (C) は、各種水系溶媒と親和性を有し、容易に微分散し、少量の添加でもすぐれたレオロジー改質効果を有するため、粘性調整が必要な化粧品、医薬品、衛生剤、接着剤、塗料、塗料原料、各種プラスチック製品、繊維工

業などの各種製品または工業プロセスにおいて、粘土調整剤、分散剤、乳化剤、粘結剤などの組成物として用いることができ、極めて有用である。本発明の膨潤性雲母層間化合物 (C) は膨潤性雲母およびシリコン系化合物などの一般に使用される化合物で容易にうることができる。

【0133】さらに、膨潤性雲母層間化合物 (C) と熱可塑性樹脂とを含有する本発明の組成物にすることによって、膨潤性雲母層間化合物 (C) を熱可塑性樹脂マトリックス中にnmレベルで微分散させることができ、その結果、弾性率などの機械特性、熱変形温度などの耐熱性および成形品外観などの特性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物を製造することができる。